

(11)Publication number:

02-147238

(43)Date of publication of application: 06.06.1990

(51)Int.CI.

B32B 15/08 B65D 1/09

(21)Application number: 01-176063

(71)Applicant:

KURARAY CO LTD

(22)Date of filing:

09.07.1989

(72)Inventor:

SHICHIJO SHOJI

YANO MAKOTO UNO MASANARI

(30)Priority

Priority number: 36321273

Priority date: 26.08.1988 Priority country: JP

(54) MOLDING MATERIAL AND MOLDED VESSEL®

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a molding material with an excellent draw molding property and shearing work property, and having a good antiretorting property by laminating a resin layer comprising a composition consisting mainly of specific polyester resin and a curing agent, and a metallic plate.

CONSTITUTION: A molding material is made by laminating polyester resin comprising aromatic dicarboxylic acid in at least 80mol% of an acid component, and 1,9-nonanediol and / or 2-methyl-octanediol in 10 - 80mol% of polyol component and a resin layer comprising a composite consisting mainly of polyester resin and curing agent and a metallic plate. In the case where the rate of 1,9- nonanediol and / or 2-methyl-1,8-octanediol is less than 10mol% of polyol component, a film formed by polyester resin becomes hard, and when where the mixed rate of a curing agent is less, a film with excellent mold processing property can not be obtained. And, in the case where it exceeds 80mol% of polyol component, a film having a sufficient hardness can not be obtained even if the blending rate of a curing agent is increased in its quantity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⊕ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-147238

Mint. Cl. 5

識別記号

庁内築理番号

@公開 平成2年(1990)6月6日

B 32 B B 65 D 15/08 104

7310-4F

6671-3E B 65 D 1/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

の発明の名称

成形用材料および成形容器

②符 顧 平1-176063

願 平1(1989)7月9日 ②出

優先權主張

砂出 顕 入

❷昭63(1988)8月26日❷日本(JP)⑨特顯 昭63-212739

倏 ⑫発 明 老

二 - 大阪府大阪市北区梅田 1 丁目12番39号 株式会社 クラレ内 岡山県食敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

明 ⑫発

皷

岡山県倉敷市酒庫1621番地 株式会社クラレ内

砂光 明者 字 蟴 将 成

岡山県倉敷市酒津1621番地

株式会社クラレ 愈代 理 人 弁理士 本 多

1. 発明の名称

成形用材料をよび成形容器

2 体許強求の新聞

1. 酸成分の少なくとも80モルガが菊蔵ジ カルポン壁からなり、かつポリオール収分の。 10~80モルガが1,9-ノナンジオール知よ び/または2~メチル~1.8~オクメンジォー ルからなるポリエスナル樹脂と硬化剤とを主成 分とする組成物よりなる樹脂層と金属板を積層 してなることを特徴とする成形材料。

2. 請求項 1 記載の成形材料を成形して生る容 等。

3. 発明の詳細を説明

(産菜上の利用分野)

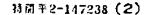
本預明は欧形材料かよびそれを収形してなる容 話に関する。

本発明により提供される成形用材料は数り成形 佐むよび剪断加工性化浸れ、しかもレトルト処理 に対して優れた耐久性を有する。本発明の成形用 材料を成形してなる容器は各種の食品缶、飲料缶 などに利用される。

(従来の技術かよび発明が 単決しようとする課題)

飲料面、食品缶詰などに使用される金属缶とし て最も一般的なものはフリキハンダ缶である。ブ リキハンダ缶にはスズの酒湯という問題があり、 スズを使用しないナインフリースチール缶、アル ミニクム缶などが開発されてきている。最近では コストや美観の面より、ブリキま尤はアルミニウ ムを用いた絞りしどき缶、再校り缶、打抜き缶な どの平板を絞り加工、しどき加工によつて成形さ れるツーピース缶が増加の傾向にある。

これらのツーピース街のうち、絞りしごを缶は 成形後に重要、印刷されて製品となるが。再改り 歯および打抜き缶は塗装、印刷された平板が絞り 成形されて製品となる。徒つて、再校り缶および 打抜き缶に用いられる歯科は充分な絞り成形性を 有し、かつレトルト工程などにおいて盗順の破損、 変色などが生じないととが重要となる。従来、と のような絞り缶用の強料としてはユポキン・エス



テル選科、アルキド連科、アクリル強料などが用いられてきたが、とれらの連科は金属板、特化アルミニウム板との密着性が悪いため、サイズコートが必要であるという欠点を有している。

サイズコート不要の強料として高分子量線状ポリエステル側間系塗料が圧目されているが、この 放料は加工性が不十分であり、特化耐レトルト性 化労る。すなわち、この放料を使用した場合には、 打抜き後の深欲り加工の際にきずや下地の類出が なくとも、その後のレトルト加工により意製が生 じ、光沢が悪くなり、白化する等の欠点が生起す

本発明の1つの目的は、絞り成形性かよび剪断 加工性に優れ、かつ良好な耐レトルト性を有する 成形用材料を提供することにある。

本発明の他の1つの目的は、新レトルト機化便 れた成形容益を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本受明によれば、上記の目的は、腰成分の少な くとも80モルサが労香販ジカルボン酸からなり。

えで必要である。 1.9 - ノナンジオールおよび/ または2-メナル・1.8 - オクタンジオールはポ リォール成分の30~50モルラの範囲の量でも ることが好ましい。 1.9 - ノナンジオールかよび ノまたはてーメテルー1.8 - オクタンジオールの 量がポリオール成分の10モルラ未満の場合には、 設ポリエステル樹脂が形成する堕膜は硬くなり。 硬化剤の配合量が少ない場合でも収影加工性の良 好な塗痕は得られたい。また。 1.9 - ノナンジオ ールおよび/または2-メチル・1.8-オタタン ジォールの量がポリオール配分の B i) モルダを瞎 える場合には、硬化剤の配合量を多くしても充分 カ征度を有する歯膜は得られない。 1.9 ← ノナン ジォールと2・メテルー1,8・オクタンジオール との割合はモル比で100:0~0:100の範囲 内で任意であるが、ポリエステル側面の結晶性が 金属农用的科化与尤名影響を考慮すれば,故創合 は 9 5 : 5 ~ 5 : 9 5 の範囲内 であることが好まし

またも9~ノナンジオールおよび2~メテル・

かつポリオール成分の1 U ~ 8 0 モルガが1.9 ー ノナンジオールむよび/または 2 - メチル-1.8 - オクタンジオールからなるポリエステル樹脂と 硬化剤とを主成分とする値成物よりなる樹脂層と 金属板を検用してなることを特象とする成形用材料を提供することによつて達成され、また鉄成形用材料を成形してなる容器を提供することによつて達成される。

上記の成形用材料が有する側距離は、飲成分の少さくとも80モルをが芳谷族ジカルボン思からなり、かつポリオール成分の10~80モルチがル・1、8-オクタンジオールからなるボリエステル側面を形成してなる連模を形成してなるで、連続を形成するボリエステル側面のボリオールをひどとなるでは2-メチル・1、8-オクタンジオールがひとなることが、本発明の成形用材料に優れた絞りでとったは2-メチル・1、8-オクタンジオールが応答性、卵断加工性やよび耐レトルト性を付与るっ

1.8- オクタンジォール以外のポリオール成分を 朝限するポリオールの好適例としては、エテレン グリコール、プロピレングリコール、トリメチレン クソコール、1.4- ブタンジォール、1.3- ブ タンジォール、ネオペンテルグリコール、2.2.4 - トリメテルー1.3- ペンタンジォール、ンクロ ヘキサンジメテノールなどのジォール;またはト リメチロールエタン、トリメチロールプロパン、 ペンタエリスリトールなどの3 価以上のポリオー ルが挙げられる。

ポリエステル樹脂の酸成分の少まくとも80モルラを構成する芳香版ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、チフタレンジカルボン酸、 4、4~ジフェニルカルボン酸は1種または2種以上の組合わせでかかれる。酸成分として芳香族ジカルボン酸では1種または2種以上の組合わせで含有量が多いポリエステル樹脂ほど成分として20モル多米消

時間平2-147238(3)

の量でコハク酸、アジピン酸、セバシン酸などの 脂肪感ジカルボン酸:トリメリント酸などの 3 価 の芳香族カルボン酸を含有していてもよい。芳香 族ジカルボン酸のなかでも、チレフタル酸をたけ イソフタル酸を使用することが金質に良好なるとと 性などを付与するボリエステル 樹脂を与えるとと から死ましく、特にテレフタル酸とイソフタル酸 とのこれがましく、特にテレフタル酸とイソフタル酸 とのこれがまましたが一番が とのこれが必要としてテレフタル酸と が良好なボリエステル 樹脂を与えるととから好ま しい。芳香酸との退合物を使用する場合、 簡者的 後者の割合はモル比で30:70~70:30の これ これ これ の割合はモル比で30:70~70:30の これ これ の割合なる。

ポリエステル製脂は構成成分として3 価以上の 汚器装力ルポン盤をよび/またはボリオールを少 量含有していることが達皮の硬度を有する強膜を 与えることから好ましい。3 価以上の芳音族カル ポン腺をよび/またはポリオールの量はポリエス テル側離の構成成分の0.5~1 0 モルラの範囲内 にあることが過当である。その量が1 0 モルラを

一ルなどの炭素板1~4のアルカノールによって アルキルエーテル化されたボルムアルデヒドなどと尿素、N,リテントなどと尿素、ジンアンジアミド。アミノトリアキン などとの様合生成物であり、具体的にレルトーン 化メナロール尿素、メトキン化メチロールジンティ アミド、メトキン化メチロールジンティン アミド、メトキン化メチュールジンティン アミド、メトキン化メチュールジンティン アミド、メトキン化メチュールメラミント アロールメラミン。 硬化 明として加工性能 の点が好ましい。

ボリエステル側盾と硬化剤との配合割合は重量 比で(85~60)対(15~40)の範囲である ととが好ましい。ボリエステル垢脂の配合割合が 85重量を確足る場合には形式される強膜の便 度が不十分となり、また60重量が未満の場合に は強膜の数形加工性が不十分となる。

本発明における上記の温成物は任意の硬化放集

越える場合には、ポリエステル側脂が形成する 額が脆くなり好ましくない。

また硬化剤としては、多官能のアミノ樹脂、イソンプネート、エポキン化合物などが姿がられるが、アルキルエーテル化丁ミノホルムアルデヒド樹脂が好ましい。アルキルエーテル化アミノホルムアルデヒド樹脂はメタノール、エタノール、ロープロバノール、インプロバノール、ローブタノ

を含むことができる。便化剤としてアルキルエーテル化Tミノオルムアルデヒド樹脂を選択する場合、硬化粒媒としてはP・トルエンスルホン酸、P・トルエンスルホン酸のTミン塩、ピリン酸、でマスクされたP・トルエンスルホン酸、リン酸をノアルキルエステルなどが使用される。硬化触メントルデヒド樹脂に対して0~5 重量がの範囲が好ましい。

特別平2-147238(4)

応じて任意に選択される。

上記の記載物はさらに酸化チタン、炭酸カルシウムなどの体質類料、カーボンブラックなどの強色質料、分散剤、南泡剤、色分れ防止剤、粘度調節剤、レベリンダ剤などの一般に使用される数料能加剤を含むととができる。

本発明の成形用材料における相近層は、数成形用材料にさらにより優れた耐飲性などの性能が要求される場合にはエポキン樹脂。例えば市販のエピコート | 001、1004または 1009(シェル化学社製)、アラルダイト 6097(ナバ・ガイギー社製)などのブライマーコート 開からなる 優れた 耐汚染性などの性能が要求される場合にはアクリル側面。例えばラストラゾール A 602-508(大日本インキ化学工業株式会社製)などのトップコート 削からなる層を含むことができる。

本名明にかける金属板としてはアルミニウム、ブリキ、テインフリーステール(以下、これを下下Sと恐怖する)、ニッケル・スズ・スチール(以

とする組成物からなる金属を形成させる前に、必要に応じてブライマーコート利からなる強硬を形成させることが可能であり、また欧ボリエステル機関と硬化剤とを主成分とする組成物からなる金属を形成させたのち、必要に応じて設金機に印刷後、トンブコート剤からなる金属を形成改せたのがリエステル側壁と硬化剤とを主成分とする組成物はトンブコート剤としても使用できる。

このようだして得られた本発明の成形用材料は 数り成形性および専断加工性に優れ、かつ良好な 耐レトルト性を有する。本発明の成形用材料は、 必要によりオイル重布を施したのち、常族により 放り成形または勇断加工されてクービース缶また はスリビース缶に成形される。絞り成形の様さは 缶の色の約0.5倍ないし数倍が適当である。

本発明の成形用材料を成形してなる容器は、触水処理、レトルト処理などにより、免疑をよびブリスターが発生せず、白化が起こらず、また光沢の低下がない。

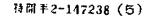
下、これをNTSと略称する)など一般に仮用に 用いられるものすべてが使用できる。金属板の厚 さは特に限定されないが、0.1~0.5 mの範囲に あることが好ましい。

本発明の成形用材料は金属板上化上記のポリエ ステル樹脂と硬化剤とを主成分とする組成物を積 層し、硬化させることだより製造される。機能方 **进としてはコーティング方式が好都合である。コ** -ティングはロールコーター、ローラーコーター、 スプレー放棄などにより行われる。金八板上に横 磨される樹脂脂(金原)の厚さは3~5 U μの範 聞にあるととが好ましく、 5 ~ 2 0 μ の範囲にあ るととがより好ましい。硬化は通常、焼付け化よ つて行われる。焼付けは組成物に含まれる硬化剤、 素加剤の種類にもよるが、通常 1 2 0 ~ 3 5 0 ℃の 範囲の温度で行われる。枚乗コートの場合は150 ~200℃の範囲の温度で続付けを行うのが好ま く、またコイルコートの場合は240~320℃の **範囲の温度で勢付けを行うのが好ましい。金属板** 上に上記のポリエステル製剤と硬化剤とを主成分

本発明の成形容器は耐レトルト性が要求される 食品缶、飲料缶などに利用されるだけではなく。 美術缶、石油缶などの金属缶、またはウイスキー ボトルなどのキャップ等にも利用される。 (多購取)

以下、実施的により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によつて何ら制限されるものではない。なお、実施例および参考例において、即は重量器を示し、多は重量を示す。 参考例

ジメチルテレフタレート 3 2 4 部、ジメチルイソフタレート 3 2 4 部、エチレングリコール 2 0 7 部、 1.9 - ノナンジオール 2 0 0 部、 木オペンテルグリコール 1 0 4 電 かよびチメニウム 1 ノブロボオキサイド 0.2 都を反応容器に仕込み。 2 0 0 でで 2 時間エステル交換反応を行つた。 次いで、 反応混合物にトリメチロールブロバン 9 都を加え、2 5 0 でに 昇温し、 同 温度 で 3 0 分間、 さらに 0.3 一形 に 被圧にして 3 0 分間 重像 合反 応を行つた。



得られたポリエステル(A)は N M R での組成分析の 結果、モル比でテレフタル酸と 1 ソフタル酸との 割合が 5 0 : 5 0 であり、かつ エチレングリコー ルとネオベンチルグリコールと 1.9 - ノナンジオ ールとトリメチョールブロバンとの割合が 3 8 : 2 6 : 3 4 : 2 であつた。また、このポリエステル は 炎気色透明であり、最元粘度は 0.6 3 dt/9 であ つた。

同様にして第1表に示される組成のポリエステル(B)~(F)を合成し、それらの還元結更を第1表にまためて示す。表中、還元結更を第1次c(dU/9)はポリエステル 0.10 タをフェノールとテトラクロルニメンの 6 0 対 4 0 (重量比)の場合溶棄 2 り起に搭解して 3 0 ℃で測定した値である。オ 4、第1表にかいてポリエステルを構成する限成分かよびポリエール成分は次の略号を用いて示した。

TA :テレフテル酸

IPA:イソフタル酸

SbA: セパシン歌

TMA:トリメリント歌

E G	:	I	チ	! ~	ン	7	1	=	_	N		
NPC	:	*	Ħ	۸:	×	チ	r	1	ę	7	-	n
НD	:	1.	6	-	^	*	*	×	ÿ	Ħ	_	~
CHDM	:	ッ	>	a	^	*	V	'n	ij	×	,	/ - N
N D	:	ı.	9	-	/	Ŧ	×	"	4	_	n	

MOD: 2-3+~~1.8-*19523*-~

TMP:トリメデロールプロバン

以下余合

	東	(de/e)	0.6 3	0.60	0.70	068	0.7 4	0.65
;	(TMF	2	2	2	63	2	2
•	*	ପ୍ରଥା		2 U	3.8		13	
1	*)	ďΝ	3.4	2 0		3.0	s 1	
HK i	ポリオール 政分 (モル牛)	СНИМ				20	40	
	- 	Нр						5.5
# =	*	NPG	26	0 E	9.0	3.0	1.5	23
Ħ		DE.	3.8	28	3.0	1 8	1.5	20
	(4	TMA						
	欧成分(モル多)	SbA				10	2.5	
	成分	IPA	5.0	\$0	5.0	3.0	2.5	0 \$
	ð	TA	5.0	5.0	5.0	09	5.0	5.0
	보 () 날	メデル	4	æ	C	a	3	£za

尖施例】

ボリエステル(430部をノルベンソ150(汚 管族系石油混合器削)とンクロヘキデンの等容量 混合溶媒 60部に溶解し、この溶液に酸化チタン 20部、メトキン化メチロールメラミン(商品名 ; スミマールM-40S、不構完分80号、住 医化 生式会社 生工業製) 15部および p-トルエンスルオン酸 01部を加え、ボールミル中で一昼夜混練し、途 料用組成物を得た。

この組成物をバーコーターで 0.3 m厚のTPS 板上に連布したのち、190℃で10分間使付けを行つた。 続付け 板の金額 厚は 20 μでもつた。 この板にオイルを塗布したのち、打抜き 架破り加工を増し、 塩塩面を外面とした道径 5 m. 高さ25 mの円間状の街を成形した。 この缶は 欧形による 強硬のはがれ、 鬼裂、 変色は 認められず、また 130℃、30分間のレトルト処理 まり 30℃、30分間のレトルト処理 まり 30℃、30分間のレトルト処理 まり 30℃、30分間のレトルト処理 まり 30℃、30分間のレトルト処理 まり 30℃、300元のでは 2 Hでもつた。

比較例 1

13 前 平 2-147238 (6)

実施別1においてポリエステル例の代りにポリエステル例を用いる以外は同様にして監料用組成物を調製し、この組成物を用いて同様にして保絞り低を成形した。この缶は成形による無限のはがれ、 急裂は認められなかつたが、130で、30分間のレトルト処理によつて重視の光沢の低下およびブリスターの発生が認められた。

安施教2

ポリエヌテル(B) 4 0 部をソルベツソ1 5 0 (同上)とシクロヘキサノンの等容量混合書紙 6 0 節に溶解し、との群液に硬化ナメン 4 0 部。メトキッ化メテロールメラミン(同上) 1 5 部かよび Pートルエンスルホン酸 0.1 部を加え、ボールモル中で一昼夜混練し、塗料用組成物を得た。

この組成物をパーコーターで 0.3 m 厚のアルミニクム板上に整布したのち、 2 3 0 でで1 分間焼付けを行つた。焼付け板の強調厚は 1 5 μ であつた。との板にオイルを塗布したのち、打抜き果飲り加工を抱し、塗装面を外面とした電径 5 m 、高さ7 m の円管状の気を成形した。との缶は成形に

の並り板を塗布面を上にして押切りカッターで専 断切断したが、切り口に塗膜の斜離はなく、塗膜 に飲小片の付着も認められなかつた。また。との 塗り板を130℃で30分間レトルト処理したが、 塗銭外膜に変化は認められなかつた。

比較例3

アクリル側艙(アクリディックA-405、大日本インや化字工業株式会社製、不揮発分50分)70部にプテル化メラミン側脂(スーパーペッカミンし-117-60、大日本インや化学工業株式会社製、不揮発分60分)17部かよびエポキシ側脂(エピノロン1050、大日本インキ化学工業株式会社製、不揮発分100分)5部を混合均一化したのち、脱胞することにより、強料用組成物を得た。

との根成物をパーマーターで 0.3 m 耳の N T S 板 K 塗布 したのち、 1 4 0 でで 2 0 分間 質付けを行つた。 この 単り板を 実施 例 3 と 同様に して 前所 切断 したと ころ、切り口の 遠原が 斜離し、 優 小片 が 静電気で 並工面に 付着していた。また、 この 連

よる微膜のはがれ、鬼裂は認められず。また130 で、30分間のレトルト処理被も外観に変化は認 められまかつた。

比較例 2

実施例 2 にかいてボリェステル(B)の代りにポリエステル(F)を用いる以外は同様にして盗料用組成物を関製し、この組成物を用いて同様にして保険り缶を収形した。この缶は成形による生質のはがれ、 鬼嬰は弱められなかつたが、130で、30分間のレトルト処理によつて塗膜の光沢の低下かよびブリスメーの発生が認められた。

実施 例 3

ポリエステル四(0 部をソルベツソ150 (同上)とンクロヘキサノンの等容量混合器線 6 0 部 に 解解し、 この器液にメトセン化ノチロールメラミン(同上) 1 5 部を混合し、 脱胞することに より、 塗料用 組成物を得た。

との温成物をパーコーターで 0.3 m 厚の N T S 板に変布したのち、1.40 でで 2.0 分間 続付けを行つた。 供付け 紙の 生興厚は 1.0 μ であつた。 C

り板を実施例3と同様にしてレトルト処理したが。 象質には変化性認められなかつた。

实购例 4

実施例2 にかいてポリエステル(B)の代りにポリエステル(B)を用いる以外は同様にして塗料用組成物を得た。との超成物を 0.3 平厚のブリキ板上に塗布したのち、290でで20秒間続付けを行つた。この歪り板を実施的3と同様にして前断切断したが、エナメルへアーの発生は全く認められなかつた。また、との塗り板を130℃で30分間レトルト処理したが、強幅外観に変化は認められるかつた。

比較例 4

実施例」においてポリエステル(人の代りにポリエステル(内を用いる以外は同様にして強料用組成物を消費した。 との組成物を用いて実施例 4 と同様にして得た変り板を明断切断加工したが、エナメルへアーの発生は認められなかつた。また、この塗り板を130で30分間レトルト処理したところ、速度の元沢が考しく低下し、ブリスター

神間 +2-147238 (7)

の発生も著しかつた。 (発明の効果)

以上説明した如く、平角明の成形用材料は絞り成形性かよび初断加工性に極めて優れており、しかも非常に及好な耐レトルト性を有する。本籍なの成形用材料を使用すれば、切断加工時に有害なエナメルへて一を発生することがなく、金属のの生産の加工性を製束する成形容器は優れな利力を表したができる。本発明の成形容器は優れた耐レトルト性を有することより、食品伝、飲料缶をはじめとする各種の金属缶に利用できる。

等許出顧人 株式会社 ク ラ レ 代 豊 人 弁理上 本 多 監